

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10M143/04

//C10N20: 20,20:

04,30: 02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99814272.7

[43] 公开日 2002 年 1 月 2 日

[11] 公开号 CN 1329656A

[22] 申请日 1999.12.8 [21] 申请号 99814272.7

[30] 优先权

[32] 1998.12.9 [33] JP [31] 350279/1998

[32] 1998.12.9 [33] JP [31] 350280/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/06868 1999.12.8

[87] 国际公布 WO00/34420 日 2000.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2001.6.8

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京

共同申请人 路博润公司

[72] 发明人 冈田圭司 金重良辅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 4 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 润滑油用粘度调节剂和润滑油组合物

[57] 摘要

公开了能够得到低温性能优良的润滑油组合物的润滑油用粘度调节剂,和含有该粘度调节剂且低温性能优良的润滑油组合物。该粘度调节剂包括: 乙烯/丙烯共聚物(A),其密度为 $857 - 882 \text{ kg/m}^3$, M_w 为 $80,000 - 400,000$, M_w/M_n 为 2.3 或更低,密度($D: \text{kg/m}^3$)和熔点($T_m: ^\circ\text{C}$)满足关系 $T_m = 1.247 \times D - 1037$; 乙烯/丙烯共聚物(B),其乙烯含量为 70 - 79% (重量), M_w 为 $80,000 - 250,000$ (不包括 250,000), M_w/M_n 为 2.3 或更低, T_m 为 $15 - 60^\circ\text{C}$, 乙烯含量($E: \text{重量}\%$)和熔点 $T_m(^{\circ}\text{C})$ 满足关系 $3.44 \times E - 206 = T_m$; 乙烯/丙烯共聚物(C),其乙烯含量为 70 - 79% (重量), M_w 为 $250,000 - 400,000$, M_w/M_n 为 2.3 或更低, T_m 为 $15 - 60^\circ\text{C}$, 乙烯含量($E: \text{重量}\%$)和熔点($T_m: ^\circ\text{C}$)满足关系 $3.44 \times E - 204 = T_m$ 。润滑油组合物包含乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)和(C)的任一种与润滑基油(D)和可任选的倾点下降剂(E)的混合物。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种润滑油用粘度调节剂, 包含具有以下性能(a-1)至(a-5)的乙烯/丙烯共聚物(A):

5 (a-1) 密度在 $857-882 \text{ kg/m}^3$ 的范围内,

(a-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量在 80,000-400,000 的范围内,

(a-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n 表示数均分子量,

10 (a-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 $15-60^\circ\text{C}$ 的范围内,

(a-5) 密度 $D \text{ (kg/m}^3\text{)}$ 和差示扫描量热计测得的熔点 $T_m \text{ (}^\circ\text{C)}$ 满足以下关系
(I)

$$T_m \leq 1.247 \times D - 1037 \quad (\text{I}) .$$

2. 一种润滑油用粘度调节剂, 包含具有以下性能(b-1)至(b-5)的乙烯/丙烯

15 共聚物(B):

(b-1) 得自乙烯的重复单元的含量在 70-79%(重量)的范围内,

(b-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量不低于 80,000 但低于 250,000,

(b-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n
20 表示数均分子量,

(b-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 $15-60^\circ\text{C}$ 的范围内,

(b-5) 得自乙烯的重复单元的含量 $E \text{ (重量\%)}$ 和差示扫描量热计测得的熔点 $T_m \text{ (}^\circ\text{C)}$ 满足以下关系(II)

$$3.44 \times E - 206 \geq T_m \quad (\text{II}) .$$

25 3. 一种润滑油用粘度调节剂, 包含具有以下性能(c-1)至(c-5)的乙烯/丙烯共聚物(C):

(c-1) 得自乙烯的重复单元的含量在 70-79%(重量)的范围内,

(c-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量在 250,000-400,000 的范围内,

30 (c-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n

表示数均分子量,

(c-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 15-60°C 的范围内,

(c-5) 得自乙烯的重复单元的含量 E (重量%) 和差示扫描量热计测得的熔点 T_m (°C) 满足以下关系(III)

$$5 \quad 3.44 \times E - 204 \geq T_m \quad (III) \quad .$$

4. 一种润滑油组合物, 包含:

(A) 乙烯/丙烯共聚物, 和

(D) 润滑油基油,

其中乙烯/丙烯共聚物(A)的含量为 1-20%(重量), 它具有以下性能(a-1)至

10 (a-5):

(a-1) 密度在 857-882 kg/m³ 的范围内,

(a-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量在 80,000-400,000 的范围内,

(a-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n

15 表示数均分子量,

(a-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 15-60°C 的范围内,

(a-5) 密度 D (kg/m³) 和差示扫描量热计测得的熔点 T_m (°C) 满足以下关系

(I)

$$T_m \leq 1.247 \times D - 1037 \quad (I) \quad .$$

20 5. 一种润滑油组合物, 包含:

(B) 乙烯/丙烯共聚物, 和

(D) 润滑油基油,

其中乙烯/丙烯共聚物(B)的含量为 1-20%(重量), 它具有以下性能(b-1)至

(b-5):

25 (b-1) 得自乙烯的重复单元的含量在 70-79%(重量)的范围内,

(b-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量不低于 80,000 但低于 250,000,

(b-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n 表示数均分子量,

30 (b-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 15-60°C 的范围内,

(b-5) 得自乙烯的重复单元的含量 E (重量%) 和差示扫描量热计测得的熔

点 T_m ($^{\circ}\text{C}$) 满足以下关系(II)

$$3.44 \times E - 206 \geq T_m \quad (\text{II})$$

6. 一种润滑油组合物, 包含:

(C) 乙烯/丙烯共聚物, 和

5 (D) 润滑油基油,

其中乙烯/丙烯共聚物(C)的含量为 1-20%(重量), 它具有以下性能(c-1)至(c-5):

(c-1) 得自乙烯的重复单元的含量在 70-79%(重量)的范围内,

10 (c-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量在 250,000-400,000 的范围内,

(c-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n 表示数均分子量,

(c-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 $15-60^{\circ}\text{C}$ 的范围内,

15 (c-5) 得自乙烯的重复单元的含量 E (重量%) 和差示扫描量热计测得的熔点 T_m ($^{\circ}\text{C}$) 满足以下关系(III)

$$3.44 \times E - 204 \geq T_m \quad (\text{III})$$

7. 一种润滑油组合物, 包含:

(A) 乙烯/丙烯共聚物,

(D) 润滑油基油, 和

20 (E) 倾点下降剂,

其中乙烯/丙烯共聚物(A)的含量为 0.1-5%(重量), 倾点下降剂(E)的含量为 0.05-5%(重量), 乙烯/丙烯共聚物(A)具有以下性能(a-1)至(a-5):

(a-1) 密度在 $857-882 \text{ kg/m}^3$ 的范围内,

25 (a-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量在 80,000-400,000 的范围内,

(a-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n 表示数均分子量,

(a-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 $15-60^{\circ}\text{C}$ 的范围内,

30 (a-5) 密度 D (kg/m^3) 和差示扫描量热计测得的熔点 T_m ($^{\circ}\text{C}$) 满足以下关系 (I)

$$T_m \leq 1.247 \times D - 1037 \quad (\text{I})$$

8. 一种润滑油组合物, 包含:

(B) 乙烯/丙烯共聚物,

(D) 润滑油基油, 和

(E) 倾点下降剂,

5 其中乙烯/丙烯共聚物(B)的含量为 0.1-5%(重量), 倾点下降剂(E)的含量为 0.05-5%(重量), 乙烯/丙烯共聚物(B)具有以下性能(b-1)至(b-5):

(b-1) 得自乙烯的重复单元的含量在 70-79%(重量)的范围内,

(b-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量不低于 80,000 但低于 250,000,

10 (b-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n 表示数均分子量,

(b-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 15-60°C 的范围内,

(b-5) 得自乙烯的重复单元的含量 E (重量%) 和差示扫描量热计测得的熔点 T_m (°C) 满足以下关系(II)

15 $3.44 \times E - 206 \geq T_m$ (II) .

9. 一种润滑油组合物, 包含:

(C) 乙烯/丙烯共聚物,

(D) 润滑油基油, 和

(E) 倾点下降剂,

20 其中乙烯/丙烯共聚物(C)的含量为 0.1-5%(重量), 倾点下降剂(E)的含量为 0.05-5%(重量), 乙烯/丙烯共聚物(C)具有以下性能(c-1)至(c-5):

(c-1) 得自乙烯的重复单元的含量在 70-79%(重量)的范围内,

(c-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量在 250,000-400,000 的范围内,

25 (c-3) 分子量分布的表征 M_w/M_n 不大于 2.3, M_w 表示重均分子量, M_n 表示数均分子量,

(c-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 15-60°C 的范围内,

(c-5) 得自乙烯的重复单元的含量 E (重量%) 和差示扫描量热计测得的熔点 T_m (°C) 满足以下关系(III)

30 $3.44 \times E - 204 \geq T_m$ (III) .

说明书

润滑油用粘度调节剂和润滑油组合物

5 发明领域

本发明涉及润滑油用粘度调节剂和润滑油组合物。本发明更具体是涉及能够制得低温性能优良的润滑油组合物的润滑油用粘度调节剂和含有该粘度调节剂的润滑油组合物。

10 背景技术

石油产品的粘度通常随温度有非常大的变化，对于车用润滑油，希望粘度与温度的相关性小。因此，近年来乙烯/ α -烯烃共聚物已被广泛用作粘度调节剂，用来提高粘度指数，以降低润滑油的温度相关性。

当环境温度降低时，润滑油中的蜡组分结晶并固化，使得润滑油丧失流动性，因此润滑油中还包含倾点下降剂以降低固化温度。倾点下降剂用来抑制由润滑油中蜡组分结晶而导致的三维网络的形成，并用来降低润滑油的倾点。

对于包含用来改进粘度指数的粘度调节剂和倾点下降剂的润滑油的低温性能，高剪切速率时的粘度取决于润滑油基油与粘度调节剂的相容性，而另一方面低剪切速率时的粘度大大地受到倾点下降剂的影响。已知，当具有特定组成的乙烯/ α -烯烃共聚物用作粘度调节剂时，倾点下降剂的影响由于该共聚物和倾点下降剂的相互作用而显著下降(参见美国专利 3,697,429 和 3,551,336)。

因此，希望与需要低温性能特别优良的润滑油混合的粘度调节剂应显示改进粘度指数的优良效果，并且不抑制倾点下降剂的功能。

日本专利公报 96624/1994 揭示了一种乙烯/ α -烯烃共聚物作为满足这些要求的粘度调节剂，该共聚物在分子中的乙烯单元和 α -烯烃单元的分布不均匀，乙烯含量为 30-80%(重量)，重均分子量为 20,000-750,000， M_w/M_n 小于 2。

本发明的发明人在上述情况下进行了认真的研究，结果发现密度、分子量、分子量分布和熔点在特定范围内、密度和熔点之间有特定关系的乙烯/丙

烯共聚物，和乙烯含量、分子量、分子量分布和熔点在特定范围内、乙烯含量和熔点之间有特定关系的乙烯/丙烯共聚物具有优良的改进粘度指数的效果，但不会抑制倾点下降剂的功能。基于该发现完成了本发明。

5 便于参考，以上出版物中揭示的乙烯/ α -烯烃共聚物既不满足本发明说明的乙烯/丙烯共聚物的乙烯含量和熔点之间的关系，也不满足乙烯/丙烯共聚物的密度和熔点之间的关系。

发明目的

10 本发明的一个目的是提供润滑油用粘度调节剂，它包含特定的乙烯/丙烯共聚物，用该粘度调节剂能得到低温性能优良的润滑油组合物，还提供含有粘度调节剂且具有优良的低温性能的润滑油组合物。

发明概述

15 本发明的润滑油用粘度调节剂的一个实施方案包含具有以下性能(a-1)至(a-5)的乙烯/丙烯共聚物(A)：

(a-1) 密度在 $857-882 \text{ kg/m}^3$ 的范围内，

(a-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量在 $80,000-400,000$ 的范围内，

20 (a-3) M_w/M_n (M_w :重均分子量, M_n :数均分子量), 它是分子量分布的表征, 不大于 2.3,

(a-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 $15-60^\circ\text{C}$ 的范围内，

(a-5) 密度 ($D \text{ (kg/m}^3\text{)}$)和差示扫描量热计测得的熔点($T_m \text{ (}^\circ\text{C)}$)满足以下关系(I)

$$T_m \leq 1.247 \times D - 1037 \quad (I)$$

25 本发明润滑油用粘度调节剂的另一个实施方案包含具有以下性能(b-1)至(b-5)的乙烯/丙烯共聚物(B)：

(b-1) 得自乙烯的重复单元的含在 $70-79\%$ (重量)的范围内，

(b-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量不低于 $80,000$ 但低于 $250,000$,

30 (b-3) M_w/M_n (M_w :重均分子量, M_n :数均分子量), 它是分子量分布的表征, 不大于 2.3,

(b-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 15-60℃ 的范围内,

(b-5) 得自乙烯的重复单元的含量(E (重量%))和差示扫描量热计测得的熔点(T_m (°C))满足以下关系(II)

$$3.44 \times E - 206 \geq T_m \quad (II)$$

5 本发明润滑油用粘度调节剂的另一个实施方案包含具有以下性能(c-1)至(c-5)的乙烯/丙烯共聚物(C):

(c-1) 得自乙烯的重复单元的含量在 70-79%(重量)的范围内,

(c-2) 用凝胶渗透色谱法测得的以聚苯乙烯计的重均分子量在 250,000-400,000 的范围内,

10 (c-3) M_w/M_n (M_w :重均分子量, M_n :数均分子量), 它是分子量分布的表征, 不大于 2.3,

(c-4) 差示扫描量热计测得的熔点在 15-60℃ 的范围内,

(c-5) 得自乙烯的重复单元的含量(E (重量%))和差示扫描量热计测得的熔点(T_m (°C))满足以下关系(III)

$$15 \quad 3.44 \times E - 204 \geq T_m \quad (III)$$

当本发明的润滑油用粘度调节剂与润滑油混合时, 可得到低温性能优良的润滑油。

本发明润滑油组合物的实施方案包括:

一种润滑油组合物, 包含:

20 (A) 具有以上性能(a-1)至(a-5)的乙烯/丙烯共聚物, 和
(D) 润滑油基油,

其中乙烯/丙烯共聚物(A)的含量为 1-20%(重量);

一种润滑油组合物, 包含:

(B) 具有以上性能(b-1)至(b-5)的乙烯/丙烯共聚物, 和
25 (D) 润滑油基油,

其中乙烯/丙烯共聚物(B)的含量为 1-20%(重量);

一种润滑油组合物, 包含:

(C) 具有以上性能(c-1)至(c-5)的乙烯/丙烯共聚物, 和
30 (D) 润滑油基油,

其中乙烯/丙烯共聚物(C)的含量为 1-20%(重量)。

本发明润滑油组合物的其它实施方案包括:

一种润滑油组合物，包含：

(A) 具有以上性能(a-1)至(a-5)的乙烯/丙烯共聚物，

(D) 润滑油基油，和

(E) 倾点下降剂，

5 其中乙烯/丙烯共聚物(A)的含量为 0.1-5%(重量)，倾点下降剂(E)的含量为 0.05-5%(重量)；

一种润滑油组合物，包含：

(B) 具有以上性能(b-1)至(b-5)的乙烯/丙烯共聚物，

(D) 润滑油基油，和

10 (E) 倾点下降剂，

其中乙烯/丙烯共聚物(B)的含量为 0.1-5%(重量)，倾点下降剂(E)的含量为 0.05-5%(重量)；

一种润滑油组合物，包含：

(C) 具有以上性能(c-1)至(c-5)的乙烯/丙烯共聚物，

15 (D) 润滑油基油，和

(E) 倾点下降剂，

其中乙烯/丙烯共聚物(C)的含量为 0.1-5%(重量)，倾点下降剂(E)的含量为 0.05-5%(重量)。

本发明的润滑油组合物具有优良的低温性能。

20

发明的最佳实施方式

以下更详细地说明本发明的润滑油用粘度调节剂和润滑油组合物。

润滑油用粘度调节剂

25 本发明润滑油用粘度调节剂的一个实施方案包含以下乙烯/丙烯共聚物 (A)。

乙烯/丙烯共聚物(A)

30 乙烯/丙烯共聚物(A)包含得自乙烯的重复单元和得自丙烯的重复单元。尽管乙烯/丙烯共聚物(A)中的乙烯含量并未特别限制，只要密度在下文会描述的范围内，但乙烯含量通常为 70-79%(重量)，较好是 71-78%(重量)，更好是 72-78%(重量)，再好是 73-77%(重量)，特别好是 75-77%(重量)。剩下的是得自丙

烯的重复单元的含量等。

在本发明中，按照“大分子分析手册(Macromolecule Analysis Handbook)”(日本分析化学学会，大分子分析研究会编辑，Kinokuniya Shoten 出版)中所述的方法由 ^{13}C -NMR 测得乙烯/丙烯共聚物中的乙烯含量。

- 5 在乙烯/丙烯共聚物(A)中，可含有得自选自含 4-20 个碳原子的 α -烯烃、环烯烃、多烯和芳族烯烃的至少一种单体(下文有时称为“其它单体”)的重复单元，含量例如是不大于 5%(重量)，较好是不大于 1%(重量)，限制在不损害本发明目的的范围内。

- 10 乙烯/丙烯共聚物(A)的密度为 $857\text{--}882\text{ kg/m}^3$ ，较好是 $859\text{--}880\text{ kg/m}^3$ ，更好是 $860\text{--}880\text{ kg/m}^3$ ，再好是 $864\text{--}875\text{ kg/m}^3$ ，特别好是 $868\text{--}875\text{ kg/m}^3$ 。

当密度不低于 857 kg/m^3 时，可得到令人满意的低温性能。当密度不大于 882 kg/m^3 时，不必担心润滑油组合物在低温时会由于乙烯/丙烯共聚物中乙烯序列部分的结晶而部分胶凝。

按照 ASTM D1505-85 测量密度。

- 15 由凝胶渗透色谱法测得的乙烯/丙烯共聚物(A)的分子量为以聚苯乙烯计的重均分子量在 $80,000\text{--}400,000$ 的范围内，较好是 $100,000\text{--}380,000$ ，特别好是 $120,000\text{--}350,000$ 。

- 20 当重均分子量在上述范围内时，乙烯/丙烯共聚物在改进粘度指数方面会具有优良的性能。因此，少量的乙烯/丙烯共聚物就足以得到特定的润滑油粘度，并且该润滑油粘度的剪切稳定性高。

- 25 当 GPC 测得的乙烯/丙烯共聚物(A)的分子量为以聚苯乙烯计的重均分子量不低于 $80,000$ 但低于 $250,000$ ，较好是 $100,000\text{--}240,000$ ，更好是 $120,000\text{--}240,000$ 时，乙烯/丙烯共聚物在改进粘度指数方面具有优良的性能。因此，少量乙烯/丙烯共聚物(A)就足以获得特定的润滑油粘度，并且该润滑油粘度的剪切稳定性高。

- 30 此外，当 GPC 测得的乙烯/丙烯共聚物(A)的分子量为以聚苯乙烯计的重均分子量在 $250,000\text{--}400,000$ 的范围内，较好是 $260,000\text{--}380,000$ ，更好是 $270,000\text{--}350,000$ 时，乙烯/丙烯共聚物在改进粘度指数方面具有优良的性能。因此，少量乙烯/丙烯共聚物(A)就足以获得特定的润滑油粘度，并且低温时几乎不会发生胶凝。

在本发明中，在温度为 140°C 、溶剂为邻二氯苯的条件下用 GPC 进行以

聚苯乙烯计的重均分子量的测量。

乙烯/丙烯共聚物(A)的 M_w/M_n (M_w :重均分子量, M_n :数均分子量), 它是分子量分布的表征, 为不大于 2.3, 较好是 1-2.2。

若分子量分布不大于 2.3, 则该共聚物与润滑油基油混合时润滑油粘度的
5 剪切稳定性良好。

由 DSC 测得的乙烯/丙烯共聚物(A)的熔点在 15-60℃ 的范围内, 较好是 25-50℃, 更好是 25-45℃。

熔点是乙烯/丙烯共聚物和倾点下降剂之间互相作用的量度。为了防止共聚物和倾点下降剂之间的相互作用且不抑制倾点下降剂的功能, 重要的是使
10 共聚物中含有的熔点在 -5℃ 至 +10℃ 附近的乙烯序列的量尽可能少。

通过用差示扫描量热计(DSC)获得吸热曲线来确定熔点, 吸热曲线最大峰位置处的温度作为熔点。更具体而言, 将样品置于铝盘中, 以 10℃/分钟的速率加热直至 200℃, 于 200℃ 保持 5 分钟, 以 20℃/分钟的速率冷却至 -150℃, 然后以 10℃/分钟的速率加热, 获得第二轮的吸热曲线。由所得曲线确定熔点。

15 DSC 吸热曲线的峰数目表示乙烯/丙烯共聚物(A)的熔点, 较好是一个。

乙烯/丙烯共聚物(A)的密度(D (kg/m^3))和差示扫描量热计测得的熔点(T_m (℃))满足以下关系(I):

$$T_m \leq 1.247 \times D - 1037 \quad (\text{I})$$

较好是满足以下关系(I-a):

20
$$T_m \leq 1.247 \times D - 1039 \quad (\text{I-a})$$

式(I)和式(I-a)各自是组成分布的量度。当密度和熔点满足以上关系时, 乙烯/丙烯共聚物的组成分布窄, 因此不会发生诸如由于熔点在 -5℃ 至 +10℃ 附近的乙烯序列相对增加而导致的润滑油低温性能下降, 和由于高乙烯含量比例的存在而导致的润滑油不透明性(浑浊)的问题。

25 当乙烯/丙烯共聚物(A)的重均分子量不低于 80,000 但低于 250,000 时, 它于 190℃ 测得的 0.01 rad/sec 时的熔体粘度($\eta^*_{0.01}$)与它于 190℃ 测得的 8 rad/sec 时的熔体粘度(η^*_8)的比值($\eta^*_{0.01}/\eta^*_8$)较好是在 1.0-2.0 的范围内。当乙烯/丙烯共聚物(A)的重均分子量为 250,000-400,000 时, 比值($\eta^*_{0.01}/\eta^*_8$)较好在 1.5-2.5 的范围内。

30 上述的熔体粘度比是乙烯/丙烯共聚物中所含长链支链的量度, 熔体粘度比值越大, 意味着共聚物所含的长链支链量越多。当乙烯/丙烯共聚物中长链

支链量少时，含有该乙烯/丙烯共聚物的润滑油组合物显示高的润滑油粘度的剪切稳定性。

在本发明的乙烯/丙烯共聚物(A)中，对 $\alpha\beta$ 碳原子占形成共聚物的所有碳原子的比例(V(%))和乙烯含量(E(重量%))并无特别限制，但在较佳实施方案中，

5 V(%)和 E(重量%)满足以下关系(IV)：

$$V > 10 - 0.1 \times E \quad (IV)$$

此处所称的 $\alpha\beta$ 碳是乙烯/丙烯共聚物的主链(或长支链)中的仲碳，在最靠近它的两个叔碳原子中，一个是 α 位上的碳(主链上邻近的碳)，另一个是 β 位的碳(主链上邻近 α 位碳的那个碳)。

10 参数 V ($\alpha\beta$ 碳原子的比例)可按照 J.C. Rnadall 的“Macromolecules”(11, 33 (1978))中说明的方法通过测量共聚物的 ^{13}C -NMR 来确定。

具有以上性能(a-1)至(a-5)的乙烯/丙烯共聚物(A)可具有乙烯含量和熔点之间的下述关系(II)或(III)。

15 乙烯/丙烯共聚物(A) (润滑油用粘度调节剂)当与润滑油基油混合时能高效地改进粘度指数，几乎不阻碍倾点下降剂的功能，几乎不产生润滑油不透明性的问题。当乙烯/丙烯共聚物(A)与润滑油基油混合时，所得的润滑油具有优良的低温流动性，且润滑油粘度的剪切稳定性高。当乙烯/丙烯共聚物(A)用作粘度调节剂时，可以获得能够满足 GF-3 标准的低温性能标准的润滑油，GF-3 标准是下一代的北美润滑油标准。润滑油是否满足 GF-3 标准可通过测量下述
20 CCS 和 MRV 来判断。

乙烯/丙烯共聚物(A)可通过在烯烃聚合催化剂的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体来获得。

25 制备乙烯/丙烯共聚物(A)中所用的烯烃聚合催化剂的例子包括包含过渡金属(如钒、锆或钛)的化合物和有机铝化合物(有机铝氧化合物)和/或离子化的离子化合物的催化剂。其中，较好的是使用：

(a) 包含可溶性钒化合物和有机铝化合物的钒催化剂，或者

(b) 包含选自周期表第 4 族等的过渡金属的茂金属化合物和有机铝氧化合物和/或离子化的离子化合物的茂金属催化剂。

在上述催化剂中，特别好的是钒催化剂(a)。这些催化剂将在下文中说明。

30 本发明润滑油用粘度调节剂的另一个实施方案包含以下乙烯/丙烯共聚物(B)。

乙烯/丙烯共聚物(B)

乙烯/丙烯共聚物(B)包含得自乙烯的重复单元和得自丙烯的重复单元。得自乙烯的重复单元的含量(乙烯含量)通常为 70-79%(重量), 较好是 71-78%(重量), 更好是 72-78%(重量), 再好是 73-77%(重量), 特别好是 75-77%(重量)。

5 剩下的是得自丙烯的重复单元的含量等。

当乙烯含量不低于 70%(重量)时, 能获得令人满意的低温性能。当乙烯含量不大于 79%(重量)时, 不必担心润滑油组合物在低温时会由于乙烯/丙烯共聚物中乙烯序列部分的结晶而部分胶凝。

10 在乙烯/丙烯共聚物(B)中, 可含有得自选自含 4-20 个碳原子的 α -烯烃、环烯烃、多烯和芳族烯烃的至少一种单体的重复单元, 含量例如是不大于 5%(重量), 较好是不大于 1%(重量), 限制在不损害本发明目的的范围内。

由 GPC 测得的乙烯/丙烯共聚物(B)的分子量为以聚苯乙烯计的重均分子量不低于 80,000 但低于 250,000, 较好是 100,000-240,000, 特别好是 120,000-240,000。

15 当重均分子量在上述范围内时, 乙烯/丙烯共聚物具有优良的粘度指数可改进性。因此, 少量的乙烯/丙烯共聚物就足以得到特定的润滑油粘度, 并且该润滑油粘度的剪切稳定性高。

乙烯/丙烯共聚物(B)的 M_w/M_n (M_w :重均分子量, M_n :数均分子量), 它是分子量分布的表征, 为不大于 2.3, 较好是 1-2.2。

20 若分子量分布在上述范围内, 则该共聚物与润滑油基油混合时润滑油粘度的剪切稳定性良好。

由差示扫描量热计(DSC)测得的乙烯/丙烯共聚物(B)的熔点在 15-60°C 的范围内, 较好是 25-50°C, 更好是 25-45°C。

25 熔点是乙烯/丙烯共聚物和倾点下降剂之间互相作用的量度。为了防止共聚物和倾点下降剂之间的相互作用并且不抑制倾点下降剂的功能, 重要的是使共聚物中含有的熔点在 -5°C 至 +10°C 附近的乙烯序列的量尽可能少。

DSC 吸热曲线的峰数目表示乙烯/丙烯共聚物(B)的熔点, 较好是一个。

乙烯/丙烯共聚物(B)中的乙烯含量(E (重量%))和 DSC 测得的共聚物(B)的熔点(T_m (°C))满足以下关系(II):

30 $3.44 \times E - 206 \geq T_m \quad (II)$

较好是满足以下关系(II-a):

$$3.44 \times E-208 \geq T_m \quad (\text{II-a})$$

式(II)和式(II-a)各自是组成分布的量度。当乙烯含量和熔点满足以上关系(II)时, 乙烯/丙烯共聚物的组成分布窄, 因此不会发生诸如由于熔点在 -5°C 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 附近的乙烯序列相对增加而导致的润滑油低温性能下降, 和由于高乙烯含量比例的存在而导致的润滑油不透明性(浑浊)的问题。

乙烯/丙烯共聚物(B)于 190°C 测得的 0.01 rad/sec 时的熔体粘度($\eta*0.01$)与 8 rad/sec 时的熔体粘度($\eta*8$)的比值($\eta*0.01/\eta*8$)较好是在 1.0-2.0 的范围内。

上述的熔体粘度比是乙烯/丙烯共聚物中所含长链支链的量度, 熔体粘度比值越大, 意味着共聚物所含的长链支链量越多。当乙烯/丙烯共聚物中长链支链量少时, 含有该乙烯/丙烯共聚物的润滑油组合物显示高的润滑油粘度的剪切稳定性。

在本发明的乙烯/丙烯共聚物(B)中, 对 $\alpha\beta$ 碳原子占形成共聚物的所有碳原子的比例(V(%))和乙烯含量(E(重量%))并无特别限制, 但在较佳实施方案中, V(%) 和 E(重量%)满足以下关系(IV):

$$V > 10 - 0.1 \times E \quad (\text{IV})$$

具有以上性能(b-1)至(b-5)的乙烯/丙烯共聚物(B)可具有密度和熔点之间的上述关系(I)。

乙烯/丙烯共聚物(B) (润滑油用粘度调节剂)当与润滑油基油混合时能高效地改进粘度指数, 几乎不阻碍倾点下降剂的功能, 几乎不产生润滑油不透明性的问题。当乙烯/丙烯共聚物(B)与润滑油基油混合时, 所得的润滑油具有优良的低温流动性, 且润滑油粘度的剪切稳定性高。当乙烯/丙烯共聚物(B)用作粘度调节剂时, 可以获得能够满足 GF-3 标准的低温性能标准的润滑油, GF-3 标准是下一代的北美润滑油标准。润滑油是否满足 GF-3 标准可通过测量下述 CCS 和 MRV 来判断。

乙烯/丙烯共聚物(B)可通过在烯烃聚合催化剂的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体来获得。

制备乙烯/丙烯共聚物(B)中所用的烯烃聚合催化剂的例子包括包含过渡金属(如钒、锆或钛)的化合物和有机铝化合物(有机铝氧化合物)和/或离子化的离子化合物的催化剂。其中, 较好的是使用:

- (a) 包含可溶性钒化合物和有机铝化合物的钒催化剂, 或者
- (b) 包含选自周期表第 4 族等的过渡金属的茂金属化合物和有机铝氧化合

物和/或离子化的离子化合物的茂金属催化剂。

在上述催化剂中，特别好的是使用钒催化剂(a)。这些催化剂将在下文中说明。

本发明润滑油用粘度调节剂的另一个实施方案包含以下乙烯/丙烯共聚物

5 (C)。

乙烯/丙烯共聚物(C)

乙烯/丙烯共聚物(C)包含得自乙烯的重复单元和得自丙烯的重复单元。乙烯含量通常为 70-79%(重量)，较好是 71-78%(重量)，更好是 72-78%(重量)，再好是 73-77%(重量)，特别好是 75-77%(重量)。剩下的是得自丙烯的重复单元和得自下文所述其它单体的重复单元的含量。

当乙烯含量不低于 70%(重量)时，能获得令人满意的低温性能。当乙烯含量不大于 79%(重量)时，不必担心润滑油组合物在低温时会由于乙烯/丙烯共聚物中乙烯序列部分的结晶而部分胶凝。

在乙烯/丙烯共聚物(C)中，可含有得自选自含 4-20 个碳原子的 α -烯烃、环烯烃、多烯和芳族烯烃的至少一种单体的重复单元，含量例如是不大于 5%(重量)，较好是不大于 1%(重量)，限制在不损害本发明目的的范围内。

由 GPC 测得的乙烯/丙烯共聚物(C)的分子量为以聚苯乙烯计的重均分子量在 250,000-400,000 的范围内，较好是 260,000-380,000，更好是 270,000-350,000。

20 当重均分子量在上述范围内时，乙烯/丙烯共聚物具有优良的粘度指数可改进性。因此，少量的乙烯/丙烯共聚物就足以得到特定的润滑油粘度，并且在低温时几乎不会发生胶凝。

乙烯/丙烯共聚物(C)的 M_w/M_n (M_w :重均分子量， M_n :数均分子量)，它是分子量分布的表征，为不大于 2.3，较好是 1-2.2。

25 若分子量分布在上述范围内，则该共聚物与润滑油基油混合时润滑油粘度的剪切稳定性良好。

由 DSC 测得的乙烯/丙烯共聚物(C)的熔点在 15-60℃ 的范围内，较好是 25-50℃，更好是 25-45℃。

30 熔点是乙烯/丙烯共聚物和倾点下降剂之间互相作用的量度。为了防止共聚物和倾点下降剂之间的相互作用并且不抑制倾点下降剂的功能，重要的是使共聚物中含有的熔点在 -5℃ 至 +10℃ 附近的乙烯序列的量尽可能少。

DSC 吸热曲线的峰数目表示乙烯/丙烯共聚物(C)的熔点, 较好是一个。

乙烯/丙烯共聚物(C)中的乙烯含量(E (重量%))和 DSC 测得的共聚物(C)的熔点($T_m(^{\circ}\text{C})$)满足以下关系(III):

$$3.44 \times E - 204 \geq T_m \quad (\text{III})$$

5 较好是满足以下关系(III-a):

$$3.44 \times E - 206 \geq T_m \quad (\text{III-a})$$

式(III)和式(III-a)各自是组成分布的量度。当乙烯含量和熔点满足以上关系(III)时, 乙烯/丙烯共聚物的组成分布窄, 因此不会发生诸如由于熔点在 -5°C 至 $+10^{\circ}\text{C}$ 附近的乙烯序列相对增加而导致的润滑油低温性能下降, 和由于高乙烯含量比例的存在而导致的润滑油不透明性(浑浊)的问题。

10 乙烯/丙烯共聚物(C)于 190°C 测得的 0.01 rad/sec 时的熔体粘度($\eta \cdot 0.01$)与 8 rad/sec 时的熔体粘度($\eta \cdot 8$)的比值($\eta \cdot 0.01 / \eta \cdot 8$)较好是在 1.5-2.5 的范围内。

上述的熔体粘度比是乙烯/丙烯共聚物中所含长链支链的量度, 熔体粘度比值越大, 意味着共聚物所含的长链支链量越多。当乙烯/丙烯共聚物中长链支链量少时, 含有该乙烯/丙烯共聚物的润滑油组合物显示高的润滑油粘度的剪切稳定性。

在本发明的乙烯/丙烯共聚物(C)中, 对 $\alpha\beta$ 碳原子占形成共聚物的所有碳原子的比例(V(%))和乙烯含量(E(重量%))并无特别限制, 但在较佳实施方案中, V(%) 和 E(重量%) 满足以下关系(IV):

$$20 \quad V > 10 - 0.1 \times E \quad (\text{IV})$$

具有以上性能(c-1)至(c-5)的乙烯/丙烯共聚物(C)可具有密度和熔点之间的上述关系(I)。

25 乙烯/丙烯共聚物(C) (润滑油用粘度调节剂)当与润滑油基油混合时能高效地改进粘度指数, 几乎不阻碍倾点下降剂的功能, 几乎不产生润滑油不透明性的问题。当乙烯/丙烯共聚物(C)与润滑油基油混合时, 所得的润滑油具有优良的低温流动性, 且润滑油粘度的剪切稳定性高。当乙烯/丙烯共聚物(C)用作粘度调节剂时, 可以获得能够满足 GF-3 标准的低温性能标准的润滑油, GF-3 标准是下一代的北美润滑油标准。润滑油是否满足 GF-3 标准可通过测量下述 CCS 和 MRV 来判断。

30 乙烯/丙烯共聚物(C)可通过在烯烃聚合催化剂的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体来获得。

制备乙烯/丙烯共聚物(C)中所用的烯烃聚合催化剂的例子包括包含过渡金属(如钒、锆或钛)的化合物和有机铝化合物(有机铝氧化合物)和/或离子化的离子化合物的催化剂。其中,较好的是使用:

- (a) 包含可溶性钒化合物和有机铝化合物的钒催化剂, 或者
- 5 (b) 包含选自周期表第 4 族等的过渡金属的茂金属化合物和有机铝氧化合物和/或离子化的离子化合物的茂金属催化剂。

在上述催化剂中, 特别好是使用钒催化剂(a)。

烯烃聚合催化剂

- 10 用于制备乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)的烯烃聚合催化剂如下所述。

在制备乙烯/丙烯共聚物(A)中, 较好是使用:

- (a) 包含可溶性钒化合物和有机铝化合物的钒催化剂, 或
- (b) 包含选自周期表第 4 族等的过渡金属的茂金属化合物和有机铝氧化合物和/或离子化的离子化合物的茂金属催化剂;

- 15 更好是使用:

(a-1) 包含可溶性钒化合物(v-1)和有机铝化合物的钒催化剂;

特别好是使用:

(a-2) 包含可溶性钒催化剂(v-2)和有机铝化合物的钒催化剂。

在乙烯/丙烯共聚物(B)的制备中, 较好是使用:

- 20 (a) 包含可溶性钒化合物和有机铝化合物的钒催化剂, 或
- (b) 包含选自周期表第 4 族等的过渡金属的茂金属化合物和有机铝氧化合物和/或离子化的离子化合物的茂金属催化剂;

特别好是使用:

(a-2) 包含可溶性钒催化剂(v-2)和有机铝化合物的钒催化剂。

- 25 在乙烯/丙烯共聚物(C)的制备中, 较好是使用:

- (a) 包含可溶性钒化合物(v-1)和有机铝化合物的钒催化剂, 或
- (b) 包含选自周期表第 4 族等的过渡金属的茂金属化合物和有机铝氧化合物和/或离子化的离子化合物的茂金属催化剂;

更好是使用:

- 30 (a-1) 包含可溶性钒化合物(v-1)和有机铝化合物的钒催化剂;
- 特别好是使用:

(a-2) 包含可溶性钒催化剂(v-2)和有机铝化合物的钒催化剂。

可溶性钒化合物(v-1)

5 用于形成较好用于制备乙烯/丙烯共聚物(A)或(C)的钒催化剂(a-1)的可溶性钒化合物(v-1)由下式表示:



在上式中, R 是烃基, 如烷基、环烷基或芳基; X 是卤原子; a、b、c 和 d 是满足以下条件的数: $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $2 \leq a+b \leq 3$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$ 且 $3 \leq c+d \leq 4$ 。

10 由上式表示的可溶性钒化合物(v-1)的例子包括 VOCl_3 、 $\text{VO(OCH}_3\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(OC}_2\text{H}_5\text{)}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO(O-n-C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-iso-C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-iso-C}_4\text{H}_9\text{)}_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO(O-sec-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-t-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3$ 、 VOBr_2 、 VCl_4 、 VOCl_2 、 $\text{VO(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)}_3$ 和 $\text{VOCl}_3 \cdot 2\text{OC}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 。

15 在可溶性钒化合物(v-1)中, 较好是以下的可溶性钒化合物(v-2)。

可溶性钒化合物(v-2)

用于形成较好用于制备乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)的钒催化剂(a-2)的可溶性钒化合物(v-2)由下式表示。



20 在上式中, R 是烃基, 如烷基, 环烷基或芳基; X 是卤原子; a、b、c 和 d 是满足以下条件的数: $0 < a \leq 3$, $0 \leq b < 3$, $2 \leq a+b \leq 3$, $0 < c \leq 4$, $0 \leq d < 4$ 且 $3 \leq c+d \leq 4$ 。a 较好是满足条件 $1 < a \leq 3$ 的数, c 较好是满足条件 $1 < c \leq 3$ 的数。

25 由上式表示的可溶性钒化合物(v-2)的例子包括 $\text{VO(OCH}_3\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(OC}_2\text{H}_5\text{)}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 、 $\text{VO(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{Cl}$ 、 $\text{VO(O-n-C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-iso-C}_3\text{H}_7\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-iso-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-sec-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(O-t-C}_4\text{H}_9\text{)Cl}_2$ 、 $\text{VO(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3$ 和 $\text{VO(O-n-C}_4\text{H}_9\text{)}_3$ 。

有机铝化合物

30 用于形成较好用于制备乙烯/丙烯共聚物(A)或(C)的钒催化剂(a-1)的有机铝化合物和用于形成较好用于制备乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)的钒催化剂(a-2)的有机铝化合物由下式(i)表示:



式中, R^1 是 1-15 个碳原子的烃基, 较好是 1-4 个碳原子的烃基, X^1 是卤原子或氢原子, n 是 1-3。

1-15 个碳原子的烃基例如是烷基、环烷基或芳基。这些基团的例子是甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、戊基、己基、辛基、环戊基、环己基、苯基和甲苯基。

有机铝化合物的例子包括:

三烷基铝, 如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三辛基铝和三(2-乙基己基)铝;

10 由式 $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ 表示的烯基铝, (其中 x 、 y 和 z 各自是正数, 并且 $z \geq 2x$), 例如异戊二烯基铝;

三烯基铝, 如三异丙烯基铝;

卤化二烷基铝, 如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二异丙基铝、氯化二异丁基铝和溴化二甲基铝;

15 倍半卤化烷基铝, 如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丙基铝、倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝;

二卤化烷基铝, 如二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化异丙基铝和二溴化乙基铝;

氢化二烷基铝, 如氢化二乙基铝和氢化二丁基铝; 和

20 二氢化烷基铝, 如二氢化乙基铝和二氢化丙基铝。

茂金属化合物

用于形成较好用于制备乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)的茂金属催化剂(b)的周期表第 4 族过渡金属的茂金属化合物由下式(ii)表示:



在式(ii)中, M 是选自周期表第 4 族的过渡金属, 具体是锆、钛或钪, x 是满足过渡金属化合价的数。

L 是与过渡金属配位的配位体, 在这些配位体中, 至少一个配位体 L 是具有环戊二烯基骨架的配位体。具有环戊二烯基骨架的配位体可具有取代基。

30 具有环戊二烯基骨架的配位体的例子包括环戊二烯基; 烷基取代或环烷基取代的环戊二烯基; 如甲基环戊二烯基、乙基环戊二烯基、正丙基或异丙

基环戊二烯基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基环戊二烯基、己基环戊二烯基、辛基环戊二烯基、二甲基环戊二烯基、三甲基环戊二烯基、四甲基环戊二烯基、五甲基环戊二烯基、甲基乙基环戊二烯基、甲基丙基环戊二烯基、甲基丁基环戊二烯基、甲基己基环戊二烯基、甲基苄基环戊二烯基、乙基丁基环戊二烯基、乙基己基环戊二烯基和甲基环己基环戊二烯基；茛基；4,5,6,7-四氢茛基；和茛基。

这些基团可以被卤原子和三烷基甲硅烷基取代。

这些基团中特别好的是烷基取代的环戊二烯基。

当式(ii)表示的化合物含有两个或多个具有环戊二烯基骨架的基团作为配位体 L 时，它们中的两个可通过亚烷基(如亚乙基或亚丙基)、取代的亚烷基(如异亚丙基或二苯亚甲基)、亚甲硅基或取代的亚甲硅基(如二甲基亚甲硅基、二苯基亚甲硅基或甲基苯基亚甲硅基)键合。

除具有环戊二烯基骨架的配位体以外的配位体 L 例如是 1-12 个碳原子的烃基、烷氧基、芳氧基、含磺酸的基团($-\text{SO}_3\text{R}^a$ ，其中 R^a 是烷基、卤代的烷基、芳基、卤代的芳基或者烷基取代的芳基)，卤原子或氢原子。

1-12 个碳原子的烃基的例子包括烷基、环烷基、芳基和芳烷基。更具体是可提及：

烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、辛基、癸基和十二烷基；

20 环烷基，如环戊基和环己基；

芳基，如苯基和甲苯基；

芳烷基，如苄基和新苯基。

烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基和辛氧基。

25 芳氧基的一个例子是苯氧基。

含磺酸的基团($-\text{SO}_3\text{R}^a$)的例子包括甲磺酸基、对甲苯磺酸基、三氟甲磺酸基和对氯苯磺酸基。

卤原子是氟、氯、溴或碘。

30 含锆作为 M 并含有两个具有环戊二烯基骨架的配位体的茂金属化合物的例子包括：

二氯化二(甲基环戊二烯基)合锆、

二氯化二(乙基环戊二烯基)合锆、

二氯化二(正丙基环戊二烯基)合锆、

二氯化二(茚基)合锆, 和

二氯化二(4,5,6,7-四氢茚基)合锆。

5 还可使用上述锆化合物中的锆金属被钛金属或铪金属取代的化合物。

由下式(iii)表示的化合物也可用作茂金属化合物, 用于形成较好用于制备
乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)的茂金属催化剂。



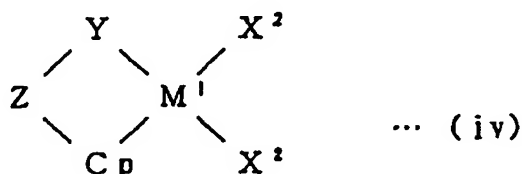
在式(iii)中, M^1 是周期表第 4 族的金属, 或者是镧系金属。

10 L^1 是离域 π 键基团的衍生物, 赋予金属 M^1 的活性部位以受限的几何形状。

各 X^2 可相同或不同, 是氢、卤素、含 20 个或更少碳原子的烃基、含 20 个或更少硅原子的硅烷基、含 20 个或更少锆原子的锆烷基。

在式(iii)表示的化合物中, 较好的是下式(iv)表示的化合物。

15



在上式中, M^1 是钛、锆或铪, X^2 与上述相同。

C_p 是与 M^1 π 键合的环戊二烯基。

20 Z 是氧、硫、硼或周期表第 14 族元素(如硅、锗、锡)。

Y 是含氮、磷、氧或硫的配位体。

Z 和 Y 可一起形成稠环。

式(iv)表示的茂金属化合物的例子包括:

二氯化(二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛、

25 二氯化((叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚乙基)合钛、

二氯化(二苄基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)合钛、

(二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)二苄基合钛、

(二甲基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)二甲基合钛、

- (叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚甲基)二苄基合钛、
 (甲基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚甲基)二新戊基合钛、
 (苯基亚磷酸基(phosphido))(四甲基- η^5 -环戊二烯基)亚甲基)二苄基合钛、
 (二苄基(叔丁基酰氨基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)二苄基合钛、
 5 (二甲基(苄基酰氨基)(η^5 -环戊二烯基)硅烷)二(三甲基甲硅烷基)合钛、
 (二甲基(苯基亚磷酸基)(四甲基- η^5 -环戊二烯基)硅烷)二苄基合钛、
 ((四甲基- η^5 -环戊二烯基)-1,2-亚甲基)二苄基合钛、
 (2- η^5 -(四甲基环戊二烯基)-1-甲基-乙醇盐(2-))二苄基合钛、
 (2- η^5 -(四甲基环戊二烯基)-1-甲基-乙醇盐(2-))二甲基合钛、
 10 (2-((4a,4b,8a,9,9a- η)-9H-芴-9-基)环己醇盐(2-))二甲基合钛, 和
 (2-((4a,4b,8a,9,9a- η)-9H-芴-9-基)环己醇盐(2-))二苄基合钛。

还可使用上述钛化合物中的钛金属被锆金属或铪金属取代的化合物。

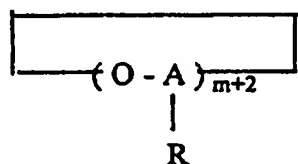
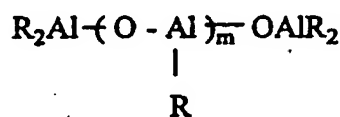
上述茂金属化合物可单独使用或者两种或多种组合使用。

- 在本发明中, 较好是将具有锆作为中心金属原子、含有两个具有环戊二
 15 烯基骨架的配位体的二茂锆化合物用作式(ii)表示的茂金属化合物。作为式(iii)
 或(iv)表示的茂金属化合物, 较好是使用具有钛作为中心金属原子的茂钛化
 合物。在上述茂金属化合物中, 特别好的是式(iv)表示并具有钛作为中心金属原
 子的化合物。

20 有机铝氧化合物

用于形成茂金属催化剂(b)的有机铝氧化合物可以是迄今已知的铝氧烷或者不溶于苯的有机铝氧化合物。

迄今已知的铝氧烷由下式表示:



式中，R 是烃基，如甲基、乙基、丙基或丁基，较好是甲基或乙基，特别好是甲基；m 是 2 或更大的整数，较好是 5-40 的整数。

铝氧烷可由烷氧基铝单元混合组成，所述烷氧基铝单元包括式 $\text{OAl}(\text{R}^1)$ 表示的烷氧基铝单元和式 $\text{OAl}(\text{R}^2)$ 表示的烷氧基铝单元（ R^1 和 R^2 各自是与上述 R 相同的烃基， R^1 和 R^2 是互不相同的基团）。

离子化的离子化合物

用于形成茂金属催化剂(b)的离子化的离子化合物的例子包括路易斯酸和离子化合物。

路易斯酸例如是 BR_3 表示的化合物（R 是氟或者可具有选自氟、甲基、三氟甲基等的取代基的苯基）。这些化合物的例子包括三氟化硼、三苯基硼、三(4-氟苯基)硼、三(3,5-二氟苯基)硼、三(4-氟甲基苯基)硼、三(五氟苯基)硼、三(对甲苯基)硼、三(邻甲苯基)硼和三(3,5-二甲基苯基)硼。

离子化合物例如是三烷基取代的铵盐，N,N-二烷基苯铵盐、二烷基铵盐或三芳基磷鎓盐。

三烷基取代的铵盐的例子包括四(苯基)硼三乙基铵、四(苯基)硼三丙基铵、四(苯基)硼三(正丁基)铵、四(对甲苯基)硼三甲基铵、四(邻甲苯基)硼三甲基铵、四(五氟苯基)硼三丁基铵、四(邻,对-二甲基苯基)硼三丙基铵、四(间,间-二甲基苯基)硼三丁基铵、四(对三氟甲基苯基)硼三丁基铵和四(邻甲苯基)硼三(正丁基)铵。

N,N-二烷基苯铵盐的例子包括四(苯基)硼 N,N-二甲基苯铵、四(苯基)硼 N,N-二乙基苯铵和四(苯基)硼 N,N-2,4,6-五甲基苯铵。

二烷基铵盐的例子包括四(五氟苯基)硼二(1-丙基)铵和四(苯基)硼二环己基铵。

还可用作离子化合物的是四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓，四(五氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯铵或四(五氟苯基)硼酸二茂铁鎓。

上述有机铝化合物可以与有机铝氧化合物和/或离子化的离子化合物一起使用，用于形成茂金属催化剂。

乙烯/丙烯共聚物(A)的制备

在较好是钒催化剂(a-1) (更好是钒催化剂(a-2)) 或者茂金属催化剂的存在下通常在液相共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体来制备乙烯/丙烯共聚物(A)。在共聚合中, 烃类溶剂通常用作聚合溶剂, 但可使用 α -烯烃, 如液态丙烯。

用于聚合反应的烃类溶剂的例子包括脂族烃, 如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油, 及其卤代衍生物; 脂环族烃, 如环己烷、甲基环戊烷和甲基环己烷, 及其卤代衍生物; 芳烃, 如苯、甲苯和二甲苯, 及其卤代衍生物(如氯苯)。这些烃类溶剂可单独使用或者两种或多种组合使用。

10 尽管乙烯、丙烯和如有必要的其它单体可通过间歇法和连续法的任一种进行共聚, 共聚较好是连续进行, 特别好是用搅拌器式反应器连续进行。当连续进行共聚时, 催化剂以例如以下浓度加以使用。

当钒催化剂(a-1)用作催化剂时, 聚合体系中可溶性钒化合物(v-1)的浓度通常为 0.01-5 毫摩尔/升(聚合体积), 较好是 0.05-3 毫摩尔/升。较好是以可溶性钒化合物(v-1)存在于聚合体系的浓度的通常不超过 10 倍, 较好是 1-7 倍, 15 更好是 1-5 倍的浓度加入可溶性钒化合物(v-1)。有机铝化合物的加入量是使得聚合体系中铝原子与钒原子的摩尔比(Al/V)通常不低于 2, 较好是 2-50, 更好是 3-20。

可溶性钒化合物(v-1)和有机铝化合物通常在用上述烃类溶剂和/或液态丙烯稀释之后加入。可溶性钒化合物(v-1)宜被稀释至上述浓度。另一方面, 有机铝化合物宜调节至例如不超过聚合体系中其浓度 50 倍的任意浓度, 接着加入聚合体系中。

在钒催化剂(a-1)的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 进行该共聚反应的条件是温度通常为 -50°C 至 100°C , 较好是 -30°C 至 80°C , 25 更好是 -20°C 至 60°C , 压力为大于 0 kg/cm^2 但不超过 50 kg/cm^2 , 较好是大于 0 kg/cm^2 但不超过 20 kg/cm^2 。在连续聚合方法中, 这些聚合条件宜保持恒定。

同样, 在钒催化剂(a-2)的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 也可采用与上述相同的催化剂浓度和共聚条件。

当茂金属催化剂(b)用作催化剂时, 聚合体系中茂金属化合物的浓度通常为 30 为 0.00005 - 0.1 毫摩尔/升(聚合体积), 较好是 0.0001 - 0.05 毫摩尔/升。有机铝氧化化合物的加入量是使得聚合体系中铝原子与茂金属化合物中过渡金属的摩

尔比(Al/过渡金属)通常为 1-10000, 较好是 10-5000。

离子化的离子化合物的加入量是使得聚合体系中离子化的离子化合物与茂金属化合物的摩尔比(离子化的离子化合物/茂金属化合物)为 0.5-30, 较好是 1-25。

- 5 当使用有机铝化合物时, 该化合物的加入量通常约为 0-5 毫摩尔/升(聚合体积), 较好约为 0-2 毫摩尔/升。

- 在茂金属催化剂(b)的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 进行共聚反应的条件是温度通常为 -20°C 至 150°C , 较好是 $0-120^{\circ}\text{C}$, 更好是 $0-100^{\circ}\text{C}$, 压力为大于 0 kg/cm^2 但不超过 80 kg/cm^2 , 较好是大于 0 kg/cm^2 但不超过 50 kg/cm^2 。在连续聚合方法中, 这些聚合条件宜保持恒定。

尽管反应时间(当连续进行共聚合时为平均停留时间)随催化剂浓度、聚合温度等而变化, 它通常在 5 分钟至 5 小时的范围内, 较好是 10 分钟至 3 小时。

- 15 乙烯、丙烯和如有必要的其它单体以可获得具有特定组成的乙烯/丙烯共聚物(A)的用量加入聚合体系中。在共聚反应中, 还可使用分子量调节剂(如氢), 通过使用该分子量调节剂将重均分子量调节至 80,000 至 400,000。

当如上所述共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 乙烯/丙烯共聚物(A)通常以含共聚物的聚合物溶液的形式得到。用常规方法处理该聚合物溶液, 由此获得乙烯/丙烯共聚物(A)。

20 乙烯/丙烯共聚物(B)的制备

在较好是钒催化剂(a-2)或茂金属催化剂(b)的存在下通常在液相共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体来制备乙烯/丙烯共聚物(B)。在共聚合中, 烃类溶剂通常用作聚合溶剂, 但可使用 α -烯烃, 如液态丙烯。

- 25 用于聚合反应的烃类溶剂的例子包括与上述相同的烃类溶剂。这些溶剂可单独使用或两种或多种组合使用。

尽管乙烯、丙烯和如有必要的其它单体可通过间歇法和连续法的任一种进行共聚, 共聚较好是连续进行, 特别好是用搅拌器式反应器连续进行。当连续进行共聚时, 催化剂以例如以下浓度加以使用。

- 30 当钒催化剂(a-2)用作催化剂时, 聚合体系中可溶性钒化合物(v-2)的浓度通常为 0.01-5 毫摩尔/升(聚合体积), 较好是 0.05-3 毫摩尔/升。较好是以可溶性钒化合物(v-2)存在于聚合体系的浓度的通常不超过 10 倍, 较好是 1-7 倍,

更好是 1-5 倍的浓度加入可溶性钒化合物(v-2)。有机铝化合物的加入量是使得聚合体系中铝原子与钒原子的摩尔比(Al/V)通常不低于 2, 较好是 2-50, 更好是 3-20。

5 可溶性钒化合物(v-2)和有机铝化合物通常在用上述烃类溶剂和/或液态丙烯稀释之后加入。可溶性钒化合物(v-2)宜被稀释至上述浓度。另一方面, 有机铝化合物宜调节至例如不超过聚合体系中其浓度 50 倍的任意浓度, 接着加入聚合体系中。

在钒催化剂(a-2)的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 进行该共聚反应的条件是温度通常为 -50°C 至 100°C , 较好是 -30°C 至 80°C , 更好是 -20°C 至 60°C , 压力为大于 0 kg/cm^2 但不超过 50 kg/cm^2 , 较好是大于 0 kg/cm^2 但不超过 20 kg/cm^2 。在连续聚合方法中, 这些聚合条件宜保持恒定。

15 当茂金属催化剂(b)用作催化剂时, 聚合体系中茂金属化合物的浓度通常为 $0.00005\text{--}0.1$ 毫摩尔/升(聚合体积), 较好是 $0.0001\text{--}0.05$ 毫摩尔/升。有机铝氧化物的加入量是使得聚合体系中铝原子与茂金属化合物中过渡金属的摩尔比(Al/过渡金属)通常为 $1\text{--}10000$, 较好是 $10\text{--}5000$ 。

离子化的离子化合物的加入量是使得聚合体系中离子化的离子化合物与茂金属化合物的摩尔比(离子化的离子化合物/茂金属化合物)为 $0.5\text{--}30$, 较好是 $1\text{--}25$ 。

20 当使用有机铝化合物时, 该化合物的加入量通常约为 $0\text{--}5$ 毫摩尔/升(聚合体积), 较好约为 $0\text{--}2$ 毫摩尔/升。

在茂金属催化剂(b)的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 进行共聚反应的条件是温度通常为 -20°C 至 150°C , 较好是 $0\text{--}120^{\circ}\text{C}$, 更好是 $0\text{--}100^{\circ}\text{C}$, 压力为大于 0 kg/cm^2 但不超过 80 kg/cm^2 , 较好是大于 0 kg/cm^2 但不超过 50 kg/cm^2 。在连续聚合方法中, 这些聚合条件宜保持恒定。

25 尽管反应时间(当连续进行共聚合时为平均停留时间)随催化剂浓度、聚合温度等而变化, 它通常在 5 分钟至 5 小时的范围内, 较好是 10 分钟至 3 小时。

30 乙烯、丙烯和如有必要的其它单体以可获得具有特定组成的乙烯/丙烯共聚物(B)的用量加入聚合体系中。在共聚反应中, 还可使用分子量调节剂(如氢), 通过使用该分子量调节剂将重均分子量调节至不低于 $80,000$ 但低于 $250,000$ 。

当如上所述共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 乙烯/丙烯共聚

物(B)通常以含共聚物的聚合物溶液的形式得到。用常规方法处理该聚合物溶液, 由此获得乙烯/丙烯共聚物(B)。

乙烯/丙烯共聚物(C)的制备

- 5 在较好是钒催化剂(a-1) (更好是钒催化剂(a-2)) 或者茂金属催化剂(b)的存在下通常在液相共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体来制备乙烯/丙烯共聚物(C)。在共聚合中, 烃类溶剂通常用作聚合溶剂, 但可使用 α -烯烃, 如液态丙烯。

10 用于聚合反应的烃类溶剂的例子包括与上述相同的烃类溶剂。这些溶剂可单独使用或两种或多种组合使用。

 尽管乙烯、丙烯和如有必要的其它单体可通过间歇法和连续法的任一种进行共聚, 共聚较好是连续进行, 特别好是用搅拌器式反应器连续进行。当连续进行共聚时, 催化剂以例如以下浓度加以使用。

- 15 当钒催化剂(a-1)用作催化剂时, 聚合体系中可溶性钒化合物(v-1)的浓度通常为 0.01-5 毫摩尔/升(聚合体积), 较好是 0.05-3 毫摩尔/升。较好是以可溶性钒化合物(v-1)存在于聚合体系的浓度的通常不超过 10 倍, 较好是 1-7 倍, 更好是 1-5 倍的浓度加入可溶性钒化合物(v-1)。有机铝化合物的加入量是使得聚合体系中铝原子与钒原子的摩尔比(Al/V)通常不低于 2, 较好是 2-50, 更好是 3-20。

- 20 可溶性钒化合物(v-1)和有机铝化合物通常在用上述烃类溶剂和/或液态丙烯稀释之后加入。可溶性钒化合物(v-1)宜被稀释至上述浓度。另一方面, 有机铝化合物宜调节至例如不超过聚合体系中其浓度 50 倍的任意浓度, 接着加入聚合体系中。

- 25 在钒催化剂(a-1)的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 进行该共聚反应的条件是温度通常为-50℃至 100℃, 较好是-30℃至 80℃, 更好是-20℃至 60℃, 压力为大于 0 kg/cm² 但不超过 50 kg/cm², 较好是大于 0 kg/cm² 但不超过 20 kg/cm²。在连续聚合方法中, 这些聚合条件宜保持恒定。

 同样, 在钒催化剂(a-2)的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 也可采用与上述相同的催化剂浓度和共聚条件。

- 30 当茂金属催化剂(b)用作催化剂时, 聚合体系中茂金属化合物的浓度通常为 0.00005-0.1 毫摩尔/升(聚合体积), 较好是 0.0001-0.05 毫摩尔/升。有机铝

氧化化合物的加入量是使得聚合体系中铝原子与茂金属化合物中过渡金属的摩尔比(Al/过渡金属)通常为 1-10000, 较好是 10-5000。

离子化的离子化合物的加入量是使得聚合体系中离子化的离子化合物与茂金属化合物的摩尔比(离子化的离子化合物/茂金属化合物)为 0.5-30, 较好是 1-25。

当使用有机铝化合物时, 该化合物的加入量通常约为 0-5 毫摩尔/升(聚合体积), 较好约为 0-2 毫摩尔/升。

在茂金属催化剂(b)的存在下共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 进行共聚反应的条件是温度通常为 -20°C 至 150°C , 较好是 $0-120^{\circ}\text{C}$, 更好是 $0-100^{\circ}\text{C}$, 压力为大于 0 kg/cm^2 但不超过 80 kg/cm^2 , 较好是大于 0 kg/cm^2 但不超过 50 kg/cm^2 。在连续聚合方法中, 这些聚合条件宜保持恒定。

尽管反应时间(当连续进行共聚合时为平均停留时间)随催化剂浓度、聚合温度等而变化, 它通常在 5 分钟至 5 小时的范围内, 较好是 10 分钟至 3 小时。

乙烯、丙烯和如有必要的其它单体以可获得具有特定组成的乙烯/丙烯共聚物(C)的用量加入聚合体系中。在共聚反应中, 还可使用分子量调节剂(如氢), 通过使用该分子量调节剂将重均分子量调节至 250,000-400,000。

当如上所述共聚合乙烯、丙烯和如有必要的其它单体时, 乙烯/丙烯共聚物(C)通常以含共聚物的聚合物溶液的形式得到。用常规方法处理该聚合物溶液, 由此获得乙烯/丙烯共聚物(C)。

润滑油组合物

本发明的润滑油组合物包含:

乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)和(C)中的任一种, 和
润滑油基油(D);

或包含:

乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)和(C)中的任一种,
润滑油基油(D), 和
倾点下降剂(E)。

用于形成本发明润滑油组合物的组分如下所述。

润滑油基油(D)

本发明所用的润滑油基油(D)的例子包括矿物油和合成油, 如多 α -烯烃、

多元醇酯和聚亚烷基二醇。较好是使用矿物油或矿物油和合成油的混合物。矿物油通常在进行提纯(如脱蜡)后使用。尽管矿物油按照提纯方法被分成数个种类,常用的是蜡含量为 0.5-10%的矿物油。此外,常用运动粘度为 10-200 cSt 的矿物油。

5

倾点下降剂

用于本发明的倾点下降剂(E)的例子包括烷基化萘、甲基丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、富马酸烷基酯和乙酸乙烯酯的共聚物、 α -烯烃聚合物、以及 α -烯烃和苯乙烯的共聚物。其中,较好是使用甲基丙

10

烯酸烷基酯的(共)聚合物和丙烯酸烷基酯的(共)聚合物。
本发明润滑油组合物的一个实施方案包含乙烯/丙烯共聚物(A)和润滑油基油(D), 乙烯/丙烯共聚物(A)的含量为 1-20%(重量), 较好是 5-10%(重量)(剩下的是润滑油基油(D)和下述添加剂)。润滑油组合物较好是含有 80-99%(重量)的润滑油基油(D)和 1-20%(重量)的乙烯/丙烯共聚物(A), 以润滑油基油(D)

15

和乙烯/丙烯共聚物(A)的总量为 100%(重量)计。
包含乙烯/丙烯共聚物(A)和润滑油基油(D)的润滑油组合物显示与温度的相关性小, 并具有优良的低温性能。该润滑油组合物可就这样用作润滑油, 或者可以在用作润滑油之前与润滑油基油、倾点下降剂等进一步混合。

本发明润滑油组合物的另一个实施方案包含乙烯/丙烯共聚物(B)和润滑油基油(D), 乙烯/丙烯共聚物(B)的含量为 1-20%(重量), 较好是 5-10%(重量)(剩下的是润滑油基油(D)和下述添加剂)。润滑油组合物较好是含有 80-99%(重量)的润滑油基油(D)和 1-20%(重量)的乙烯/丙烯共聚物(B), 以润滑油基油(D)和乙烯/丙烯共聚物(B)的总量为 100%(重量)计。

20

包含乙烯/丙烯共聚物(B)和润滑油基油(D)的润滑油组合物显示与温度的相关性小, 并具有优良的低温性能。该润滑油组合物可就这样用作润滑油, 或者可以在用作润滑油之前与润滑油基油、倾点下降剂等进一步混合。

25

本发明润滑油组合物的还有另一个实施方案包含乙烯/丙烯共聚物(C)和润滑油基油(D), 乙烯/丙烯共聚物(C)的含量为 1-20%(重量), 较好是 5-10%(重量)(剩下的是润滑油基油(D)和下述添加剂)。润滑油组合物较好是含有 80-99%(重量)的润滑油基油(D)和 1-20%(重量)的乙烯/丙烯共聚物(C), 以润滑油基油(D)和乙烯/丙烯共聚物(C)的总量为 100%(重量)计。

30

包含乙烯/丙烯共聚物(C)和润滑油基油(D)的润滑油组合物显示与温度的相关性小,并具有优良的低温性能。该润滑油组合物可就这样用作润滑油,或者可以在用作润滑油之前与润滑油基油、倾点下降剂等进一步混合。

5 本发明润滑油组合物还有一个实施方案包含乙烯/丙烯共聚物(A)、润滑油基油(D)和倾点下降剂(E), 乙烯/丙烯共聚物(A)的含量为 0.1-5%(重量), 较好是 0.3-2%(重量), 倾点下降剂(E)的含量是 0.05-5%(重量), 较好是 0.1-2%(重量) (剩下的是润滑油基油(D)和下述添加剂)。

10 包含乙烯/丙烯共聚物(A)、润滑油基油(D)和倾点下降剂(E)的润滑油组合物显示与温度的相关性小, 倾点的升高小(所述升高是由乙烯/丙烯共聚物(A)和倾点下降剂(E)互相作用而造成的), 并在每个剪切速率区都具有优良的低温性能。此外, 该润滑油组合物能满足 GF-3 标准的低温性能标准。

15 本发明润滑油组合物还有一个实施方案包含乙烯/丙烯共聚物(B)、润滑油基油(D)和倾点下降剂(E), 乙烯/丙烯共聚物(B)的含量为 0.1-5%(重量), 较好是 0.3-2%(重量), 倾点下降剂(E)的含量是 0.05-5%(重量), 较好是 0.1-2%(重量) (剩下的是润滑油基油(D)和下述添加剂)。

包含乙烯/丙烯共聚物(B)、润滑油基油(D)和倾点下降剂(E)的润滑油组合物显示与温度的相关性小, 倾点的升高小(所述升高是由乙烯/丙烯共聚物(B)和倾点下降剂(E)互相作用而造成的), 并在每个剪切速率区都具有优良的低温性能。此外, 该润滑油组合物能满足 GF-3 标准的低温性能标准。

20 本发明润滑油组合物还有一个实施方案包含乙烯/丙烯共聚物(C)、润滑油基油(D)和倾点下降剂(E), 乙烯/丙烯共聚物(C)的含量为 0.1-5%(重量), 较好是 0.2-1.5%(重量), 倾点下降剂(E)的含量是 0.05-5%(重量), 较好是 0.1-2%(重量) (剩下的是润滑油基油(D)和下述添加剂)。

25 包含乙烯/丙烯共聚物(C)、润滑油基油(D)和倾点下降剂(E)的润滑油组合物显示与温度的相关性小, 倾点的升高小(所述升高是由乙烯/丙烯共聚物(C)和倾点下降剂(E)互相作用而造成的), 并在每个剪切速率区都具有优良的低温性能。此外, 该润滑油组合物能满足 GF-3 标准的低温性能标准。

30 除了上述组分以外, 还可以向本发明的润滑油组合物中加入具有改进粘度指数效果的添加剂, 如甲基丙烯酸烷基酯的(共)聚合物、氢化 SBR 和 SEBS, 以及其它添加剂, 如洗涤剂、防锈剂、分散剂、耐特压添加剂、防泡剂、抗氧化剂和金属减活剂。

润滑油组合物的制备

本发明的润滑油组合物可以用已知方法将乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)和如有必要的添加剂与润滑油基油(D)混合, 或将乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)和如有必要的添加剂溶解在润滑油基油(D)中, 或者用已知方法将乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)、倾点下降剂(E)和如有必要的添加剂与润滑油基油(D)混合, 或将乙烯/丙烯共聚物(A)、(B)或(C)、倾点下降剂(E)和如有必要的添加剂溶解在润滑油基油(D)中来制备。

在本说明书中, 材料用量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值宜增加术语“约”加以理解, 只要它们的含义不会在技术上是模糊的, 例外的是以下实施例和其它另外指明的地方。

发明的效果

本发明的润滑油用粘度调节剂能制得低温性能优良的粘度调节剂。

本发明的润滑油组合物具有优良的低温性能, 有利于用于各种润滑油用途。

实施例

参考以下实施例进一步说明本发明, 但本发明不应被认为局限于这些实施例。

在实施例中, 用下述方法测量多种性能。

乙烯含量

乙烯含量在邻二氯苯和苯-d6(邻二氯苯/苯-d6 的体积比为 3/1-4/1)的混合溶剂中测量, 所用仪器是 Japan Electron Optics Laboratory LA500 型号的核磁共振仪, 测量条件是温度为 120℃、脉冲宽度为 45° 脉冲, 脉冲重复时间为 5.5 秒。

100℃的粘度(K.V.)

按照 ASTM D 445 测量粘度。在实施例中进行调整以获得约 10 mm²/sec 的 K.V.

冷起动模拟计(CCS)

按照 ASTM D 2602 测量 CCS。CCS 被用来评定低温时曲轴处的滑动性能(起动性能)。CCS 值越小, 表明润滑油的低温性能越好。

微旋转粘度计(MRV)

按照 ASTM D 3829 和 D 4684 测量 MRV。MRV 用来评定低温时油泵的泵送性能。MRV 值越小，表明润滑油的低温性能越好。

剪切稳定性指数(SSI)

- 5 按照 ASTM D 3945 测量 SSI。SSI 是在滑动运动中当剪切力施加在润滑油上时，由润滑油中共聚物组分的分子链断裂产生的运动粘度损失的量度。SSI 值越大，表示运动粘度的损失越大。

低温流动性

将润滑油于-18℃冷却 2 周后，如下观察和评定其流动性(外观)。

- 10 AA: 润滑油流动。
BB: 润滑油不流动(呈凝胶状态)。

聚合实施例 1乙烯/丙烯共聚物的合成

- 15 将 1 升脱水且纯化的己烷放在装有搅拌桨叶的 2 升连续聚合反应器中，该反应器已用氮气彻底吹扫。向该反应器中以 500 毫升/小时的加料速率连续加入浓度被调节至 8.0 毫摩尔/升的倍半氯化乙基铝($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$)的己烷溶液，加料持续 1 小时。然后，向该反应器中进一步连续加入浓度被调节至 0.8 毫摩尔/升的 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (作为催化剂)的己烷溶液(加料速率为 500 毫升/小时)和己烷(作为聚合溶剂)(加料速率为 500 毫升/小时)。另一方面，从聚合反应器顶部连续取出聚合溶液，以使得反应器中聚合溶液的量总是 1 升。用鼓泡管再向该反应器中加入乙烯(加料速率为 250 升/小时)，丙烯(加料速率为 50 升/小时)和氢(加料速率为 5 升/小时)。通过装在聚合反应器外部的夹套循环冷却介质而于 50℃进行共聚反应。
- 20 通过上述条件下的反应，得到含有乙烯/丙烯共聚物的聚合物溶液。用盐酸使聚合物溶液脱灰，然后加入到大量甲醇中以沉淀乙烯/丙烯共聚物。在真空下于 130℃干燥所得共聚物 24 小时。共聚物的性能示于表 1。
- 25

聚合实施例 2

- 30 重复聚合实施例 1 的过程，不同的是用 VOCl_3 代替 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ 。所得结果示于表 1。

表 1

	聚合实施例 1	聚合实施例 2
<u>聚合条件</u>		
乙烯 (1/hr)	240	240
丙烯 (1/hr)	60	60
氢 (1/hr)	12	12
<u>聚合物性能</u>		
乙烯含量 (wt%)	75.7	75.6
Mw (以 PS 计) $\times 10^4$	18.1	17.8
Mw/Mn	1.9	2.4
Tm (°C)	47.2	56.2
3.44 \times E-206	54.4	54.1
熔体粘度比 ($\eta^*_{0.01}/\eta^*_{0.8}$)	1.17	1.17
密度 (kg/m ³)	873	873
1.247 \times D-1037	51.6	51.6

实施例 1

5 润滑油组合物的组成是 88.88%(重量)的混合比为 80:20 的 100 Neutral (商品名, 得自 ESSO Co.的矿物油)和 150 Neutral (商品名, 得自 ESSO Co.的矿物油)的混合油作为润滑油基油、0.62%(重量)得自聚合实施例 1 的乙烯/丙烯共聚物、0.50%(重量) Aclube 133 (商品名, 得自 Sanyo Kasei Co.)作为倾点下降剂和 10%(重量)洗涤分散剂(得自 Lubrizole Co.)。对该润滑油组合物的润滑油性能和低温流动性进行评定。结果示于表 2。

10

比较例 1

重复实施例 1 的过程, 不同的是改变润滑油基油和乙烯/丙烯共聚物的类型。结果示于表 2。

表 2

	实施例 1	比较例 1
乙烯/丙烯共聚物的类型	聚合实施例 1	聚合实施例 2
<u>混合比例 (重量%)</u>		
润滑油基油	88.88	88.88
洗涤分散剂	10.00	10.00
乙烯/丙烯共聚物	0.50	0.50
倾点下降剂	0.62	0.62
<u>润滑油性能</u>		
K.V. (于 100°C) (mm ² /s)	10.02	10.01
SSI	23.0	23.0
CCS	2,790	2,820
MRV	25,500	32,100
低温流动性	AA	BB
润滑油外观	无色且透明	不透明, 白色

聚合实施例 3乙烯/丙烯共聚物的合成

- 5 将 1 升脱水且纯化的己烷放在装有搅拌桨叶的 2 升连续聚合反应器中, 该反应器已用氮气彻底吹扫。向该反应器中以 500 毫升/小时的加料速率连续加入浓度被调节至 8.0 毫摩尔/升的倍半氯化乙基铝($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$)的己烷溶液, 加料持续 1 小时。然后, 向该反应器中进一步连续加入浓度被调节至 0.8 毫摩尔/升的 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$ (作为催化剂)的己烷溶液 (加料速率为 500 毫升/小时) 和己烷(作为聚合溶剂) (加料速率为 500 毫升/小时)。另一方面, 从聚合反应器顶部连续取出聚合溶液, 以使得反应器中聚合溶液的量总是 1 升。用鼓泡管再向该反应器中加入乙烯 (加料速率为 250 升/小时), 丙烯 (加料速率为 50 升/小时) 和氢 (加料速率为 5 升/小时)。通过装在聚合反应器外部的夹套循环冷却介质而于 35°C 进行共聚反应。
- 15 通过上述条件下的反应, 得到含有乙烯/丙烯共聚物的聚合物溶液。用盐酸使聚合物溶液脱灰, 然后加入到大量甲醇中以沉淀乙烯/丙烯共聚物。在真空下于 130°C 干燥所得共聚物 24 小时。共聚物的性能示于表 3。

聚合实施例 4-6

重复聚合实施例 3 的过程，不同的是如表 3 所示改变乙烯、丙烯和氢的加料速率。结果示于表 3。

5

表 3

	聚合 实施例 3	聚合 实施例 4	聚合 实施例 5	聚合 实施例 6
<u>聚合条件</u>				
乙烯 (1/hr)	250	240	230	220
丙烯 (1/hr)	50	60	70	80
氢 (1/hr)	5	5	4	4
<u>聚合物性能</u>				
乙烯含量 (wt%)	80.2	75.4	70.5	66.2
Mw (以 PS 计) $\times 10^4$	30.7	29.2	30.2	28.5
Mw/Mn	1.9	1.9	2.0	2.0
Tm (°C)	62.8	45.1	30.2	14.1
3.44 \times E-204	71.9	55.4	38.5	23.7
熔体粘度比 ($\eta^*0.01/\eta^*8$)	2.05	1.87	1.93	1.71
密度 (kg/m ³)	887	872	859	未测量
1.247 \times D-1037	69.1	50.4	34.2	未测量

实施例 2

润滑油组合物的组成是 89.04%(重量)的混合比为 80:20 的 100 Neutral (商品名, 得自 ESSO Co.的矿物油)和 150 Neutral (商品名, 得自 ESSO Co.的矿物油)的混合油作为润滑油基油、0.46%(重量)得自聚合实施例 4 的乙烯/丙烯共聚物、0.5%(重量) Aclube 133 (商品名, 得自 Sanyo Kasei Co.)作为倾点下降剂和 10%(重量)洗涤分散剂(得自 Lubrizole Co.)。对该润滑油组合物的润滑油性能和低温流动性进行评定。结果示于表 4。

15

实施例 3, 比较例 2 和 3

重复实施例 2 的过程, 不同的是改变润滑油基油和乙烯/丙烯共聚物的类型和用量。结果示于表 4。

5

表 4

	实施例 2	实施例 3	比较例 2	比较例 3
乙烯/丙烯共聚物的类型	聚合 实施例 4	聚合 实施例 5	聚合 实施例 3	聚合 实施例 6
<u>混合比例 (重量%)</u>				
润滑油基油	89.04	89.04	89.05	89.00
洗涤分散剂	10.00	10.00	10.00	10.00
乙烯/丙烯共聚物	0.50	0.50	0.50	0.50
倾点下降剂	0.46	0.46	0.45	0.50
<u>润滑油性能</u>				
K.V. (于 100°C) (mm ² /s)	10.02	10.05	10.02	10.04
SSI	45.0	46.0	45.0	43.5
CCS	2,620	2,820	2,600	2,850
MRV	21,000	44,500	21,200	固化
低温流动性	AA	AA	BB	AA